

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-356850

(43)Date of publication of application : 26.12.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/004
C08K 5/00
C08K 5/06
C08K 5/14
C08K 5/16
C08K 5/23
C08L 61/04
G03F 7/023
G03F 7/039
G03F 7/40
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-121479

(71)Applicant : SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD

(22)Date of filing : 21.04.2000

(72)Inventor : SANG-JUN CHOI
KANG YOOL
CHUNG JEONG-HEE
WOO SANG-GYUN
MOON JU-TAE

(30)Priority

Priority number : 99 9914271
99 9950903

Priority date : 21.04.1999
16.11.1999

Priority country : KR
KR

(54) RESIST COMPOSITION AND FINE PATTERN FORMING METHOD USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the size of an opening formed in a photoresist pattern to the desired size only through one thermal flow step and to easily control the flow rate in the flow step while minimizing the deformation of the vertical profile of the photoresist pattern.

SOLUTION: A resist solution used for forming a photoresist pattern by a photolithography process is mixed with a crosslinking agent capable of causing a partial crosslinking reaction of the resist solution by heat treatment at the glass transition temperature or softening start temperature of the resist solution or above to obtain the objective resist composition. The resist solution comprises a novolak resin and a DNQ compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-356850
(P2000-356850A)

(43) 公開日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 1 5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 1 5 0 3 A
C 0 8 K 5/00 5/06 5/14		C 0 8 K 5/00 5/06 5/14	
審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-121479(P2000-121479)
(22) 出願日 平成12年4月21日 (2000. 4. 21)
(31) 優先権主張番号 1 9 9 9 P - 1 4 2 7 1
(32) 優先日 平成11年4月21日 (1999. 4. 21)
(33) 優先権主張国 韓国 (K R)
(31) 優先権主張番号 1 9 9 9 P - 5 0 9 0 3
(32) 優先日 平成11年11月16日 (1999. 11. 16)
(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 390019839
三星電子株式会社
大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416
(72) 発明者 崔 相 俊
大韓民国ソウル特別市広津区九宜3洞223-1番地
(72) 発明者 姜 律
大韓民国京畿道城南市盆唐区野塔洞310-5番地
(74) 代理人 100086368
弁理士 萩原 誠

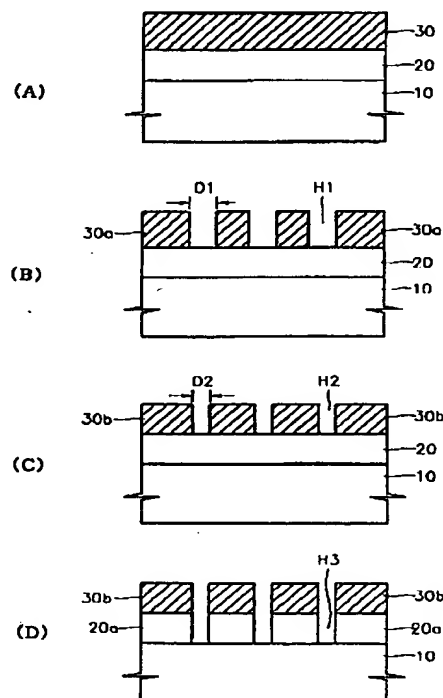
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物とこれを用いた微細パターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 フォトレジストパターンに形成された開口部サイズを1回の熱的フロー工程だけで十分に希望のサイズに縮少でき、しかもフロー工程時前記フォトレジストパターンの垂直プロファイルの変形を最小化しながらフロー速度を容易に制御できるレジスト組成物とこれを用いた微細パターン形成方法を提供すること。

【解決手段】 本発明のレジスト組成物は、フォトリソグラフィ工程によってフォトレジストパターンを形成するのに用いられるレジスト溶液と、このレジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度以上の温度での熱処理によって前記レジスト溶液の部分的架橋反応を引き起こせる架橋剤とが混合されて構成される。



【特許請求の範囲】

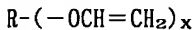
【請求項1】 フォトリソグラフィ工程によってフォトレジストパターンを形成するのに用いられるレジスト溶液と、

このレジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度以上の温度での熱処理によって前記レジスト溶液の部分的な架橋反応を引き起こせる架橋剤とが混合されて構成されることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項2】 前記レジスト溶液はノボラック樹脂とDNQ(diazonaphthoquinone)系化合物よりなることを特徴とする請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項3】 前記レジスト溶液はPAG(Photo Acid Generator)を含む化学増幅型レジスト溶液であることを特徴とする請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項4】 前記架橋剤は次の式で示される構造のビニルエーテル誘導体であることを特徴とする請求項1に記載のレジスト組成物。



式中、xは2～4で選択される整数で、RはC₁～C₂₀の炭化水素または重量平均分子量が500～5000のオリゴマーである。

【請求項5】 前記架橋剤は前記レジスト溶液に含まれたポリマーの重量を基準として1～20重量%の量で含まれることを特徴とする請求項4に記載のレジスト組成物。

【請求項6】 前記架橋剤は1、4-ブタンジオールジビニルエーテル、トリ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルまたは1、4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルであることを特徴とする請求項4に記載のレジスト組成物。

【請求項7】 前記架橋剤は自由ラジカル開始剤であることを特徴とする請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項8】 前記自由ラジカル開始剤は前記レジスト溶液に含まれたポリマーの重量を基準として1～15重量%の量で含まれることを特徴とする請求項7に記載のレジスト組成物。

【請求項9】 前記自由ラジカル開始剤は過酸化アシル、アルキルパーオキシド、過酸エステル、ヒドロペルオキシド及びアゾ化合物よりなる群から選択される何れか一つであることを特徴とする請求項7に記載のレジスト組成物。

【請求項10】 前記自由ラジカル開始剤はベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-第3ブチルパーオキシド、クミルヒドロペルオキシド及びアゾビス(イソブチロニトリル)よりなる群から選択される何れか一つであることを特徴とする請求項9に記載のレジスト組成物。

【請求項11】 前記レジスト組成物は前記レジスト溶液の重量を基準として0.01～2.0重量%の有機塩基

をさらに含むことを特徴とする請求項7に記載のレジスト組成物。

【請求項12】 前記有機塩基はN,N'-ジメチルアニリン、N,N'-ジエチルアニリン、トリエチルアミン、トリイソブチルアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンよりなる群から選択される何れか一つであることを特徴とする請求項11に記載のレジスト組成物。

【請求項13】 フォトリソグラフィ工程によってフォトレジストパターンを形成するのに用いられるレジスト溶液と、このレジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度以上の温度での熱処理によって前記レジスト溶液の部分的架橋反応を引き起こせる架橋剤とが混合されて構成されるレジスト組成物を半導体基板上の被食刻膜上にコーティングしてレジスト組成物層を形成する段階と、

前記レジスト組成物層に対してリソグラフィ工程を行って前記被食刻膜の上面を第1幅だけ露出させる開口部を備えたフォトレジストパターンを形成する段階と、

前記フォトレジストパターンを前記レジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度以上の温度で熱処理して、前記レジスト溶液のフローを引き起こすと同時に前記架橋剤による前記レジスト溶液の架橋反応を引き起こすことによって、前記第1幅より小さな第2幅だけ前記被食刻膜の上面を露出させる縮小された開口部を備えた変形されたフォトレジストパターンを形成する段階とを含むことを特徴とする微細パターン形成方法。

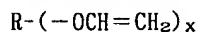
【請求項14】 前記熱処理は、前記レジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度より少なくとも10℃高い温度で行うことを特徴とする請求項13に記載の微細パターン形成方法。

【請求項15】 前記熱処理は130～170℃の温度で30秒乃至3分間行うことを特徴とする請求項14に記載の微細パターン形成方法。

【請求項16】 前記レジスト溶液はノボラック樹脂とDNQ(diazonaphthoquinone)系化合物よりなることを特徴とする請求項13に記載の微細パターン形成方法。

【請求項17】 前記レジスト溶液は化学増幅型レジスト溶液であることを特徴とする請求項13に記載の微細パターン形成方法。

【請求項18】 前記架橋剤は次の式で示される構造のビニルエーテル誘導体であることを特徴とする請求項13に記載の微細パターン形成方法。



式中、xは2～4で選択される整数で、RはC₁～C₂₀の炭化水素または重量平均分子量が500～5000のオリゴマーである。

【請求項19】 前記架橋剤は前記レジスト溶液に含まれたポリマーの重量を基準として1～20重量%の量で含まれることを特徴とする請求項18に記載の微細パターン形成方法。

【請求項20】 前記架橋剤は1、4-ブタンジオールジビニルエーテル、トリ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルまたは1、4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルであることを特徴とする請求項18に記載の微細パターン形成方法。

【請求項21】 前記架橋剤は自由ラジカル開始剤であることを特徴とする請求項13に記載の微細パターン形成方法。

【請求項22】 前記自由ラジカル開始剤は前記レジスト溶液に含まれたポリマーの重量を基準として1～15重量%の量で含まれることを特徴とする請求項21に記載の微細パターン形成方法。

【請求項23】 前記自由ラジカル開始剤は過酸化シル、アルキルパーオキシド、過酸エステル、ヒドロペルオキシド及びアゾ化合物よりなる群から選択される何れか一つであることを特徴とする請求項21に記載の微細パターン形成方法。

【請求項24】 前記自由ラジカル開始剤はベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-第3ブチルパーオキシド、クミルヒドロペルオキシド及びアゾビス(イソブチロニトリル)よりなる群から選択される何れか一つであることを特徴とする請求項23に記載の微細パターン形成方法。

【請求項25】 前記レジスト組成物は前記レジスト溶液の重量を基準として0.01～2.0重量%の有機塩基をさらに含むことを特徴とする請求項13に記載の微細パターン形成方法。

【請求項26】 前記有機塩基はN,N'-ジメチルアニリン、N,N'-ジエチルアニリン、トリエチルアミン、トリイソブチルアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンよりなる群から選択される何れか一つであることを特徴とする請求項25に記載の微細パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はレジスト組成物及びこれを用いた半導体素子の製造方法に係り、特にフォトレジストパターンの熱によるフローを用いてリソグラフィ技術の波長限界を超越する微細パターンを形成するのに使用可能なレジスト組成物と、これを用いた微細パターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 通常の半導体素子のパターン形成工程では、パターンを形成するための所定の被食刻膜、例えばシリコン膜、絶縁膜、または導電膜上にフォトレジストパターンを形成した後、このフォトレジストパターンを食刻マスクとして前記被食刻膜を食刻して希望のパターンを形成する。

【0003】 半導体素子の高集積化に従ってより小さな

CD(Critical Dimension)のデザインルールが適用され、リソグラフィ工程時より小さな開口サイズを有するコンタクトホールまたはより小さな幅を有するスペースを備えた微細パターンを形成する技術が要求されている。

【0004】 通常のリソグラフィ技術を用いて微細コンタクトホールを形成するための技術として、短波長の露光源(exposure tool)を用いる方法のE-ビームリソグラフィと、ハーフトーン位相反転マスクを用いる方法がある。これらのうち、短波長の露光源を使用する方法では材料依存性及び経済的側面において多くの難しさがある。また、ハーフトーン位相反転マスクを用いる方法ではマスク製作技術及び解像度における限界があって現実的に150nm以下のサイズを有するコンタクトホールを形成することは非常に難しい。

【0005】 最小配線幅に対する要求に応じるために、従来は前記の通常の方法によって形成されたフォトレジストパターンに熱を加えてレジストのフローを誘発することによってフォトレジストパターンの開口サイズまたはスペース幅を縮めようとする努力が試みられた。フォトレジストパターンの熱的フローを用いる従来の方法では、先ずウェーハ上にコーティングされたレジスト膜をリソグラフィ工程によってパターンニングし、その結果得られたレジストパターンのCD(critical dimension)を縮めるために前記レジスト膜のガラス転移温度または軟化開始温度以上の温度で前記フォトレジストパターンを熱的にフローさせる。

【0006】 しかし、上記の方法によるレジストフロー時に前記フォトレジストパターンの上部でのレジスト流速及び中間高さ部分でのレジスト流速が一定にならない。特に、レジストパターンの熱的フローによって縮まるCDが100nm以上の場合、前記レジスト膜の急激なフロー特性によってフォトレジストパターンのプロファイルが変形されて中間高さ部分でスエリング(swelling)現象が示されるボウイングプロファイル(bowing profile)が得られる。このように、従来のレジストフロー技術ではフォトレジストパターンの流速を調節し難いので、パターンのプロファイルをバーチカルに維持しながらCDを縮めることは難しかった。

【0007】 最小配線幅を得るためのさらに他の従来の技術として、ハードベーク(hard bake)及びDUV(deep-UV)露光を用いてレジストの流速を制御することによって配線幅を縮めようとする技術が提案されたことがある(米国特許第5,096,802号)。しかし、この技術によれば、フローされたレジストイメージに形成される開口の側壁が傾斜面を形成する。このように傾いた側壁によって限定される開口を含むレジストパターンが形成されれば、後続の乾式食刻工程時前記レジストパターン下部の被食刻膜が前記傾斜面に沿って食刻されて前記被食刻膜でも傾いた側壁によって限定されるホールが形成される。その結果、前記被食刻膜に形成されるホールの上

下部でCD差が誘発される。また、前記レジストパターンに形成される開口側壁の傾斜度が開口ごとに一定になることが不可能であるので、ウェーハ全面にわたって前記被食刻膜に形成される複数のホールでCD差が誘発される。

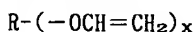
【0008】

【発明が解決しようとする課題】前記のように、従来の技術に係るフォトリソグラフィ工程によってフォトリソパターンを形成するに用いられるレジスト溶液と、このレジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度以上の温度での熱処理によって前記レジスト溶液の部分的な架橋反応を引き起こせる架橋剤とが混合されて構成されるレジスト組成物を半導体基板上の被食刻膜上にコーティングしてレジスト組成物層を形成する。次に、前記レジスト組成物層に対してリソグラフィ工程を行って前記被食刻膜の上面を第1幅だけ露出させる開口部を備えたフォトリソパターンを形成する。その後、前記フォトリソパターンを前記レジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度以上の温度で熱処理して、前記レジスト溶液のフローを引き起こすと同時に前記架橋剤による前記レジスト溶液の架橋反応を引き起こすことによって、前記第1幅より小さな第2幅だけ前記被食刻膜の上面を露出させる縮小された開口部を備えた変形されたフォトリソパターンを形成する。前記熱処理は、前記レジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度より少なくとも10℃高い温度で行う。望ましくは、前記熱処理は130～170℃の温度で30秒乃至3分間行う。

【0009】本発明は前記従来技術の問題点に鑑みなされたもので、その目的は、リソグラフィ技術での波長の限界を乗り越える微細パターンを形成するのに適したレジスト組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、フォトリソパターンの熱によるフローを用いて微細パターンを形成する場合において、開口またはスペースの側壁プロファイルの変形を最小にしながら最小配線幅を具現できる微細パターン形成方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のレジスト組成物は、フォトリソグラフィ工程によってフォトリソパターンを形成するに用いられるレジスト溶液と、このレジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度以上の温度での熱処理によって前記レジスト溶液の部分的な架橋反応を引き起こせる架橋剤とが混合されて構成される。前記レジスト溶液はノボラック樹脂とDNQ(diazonaphthoquinone)系化合物よりなりうる。または、前記レジスト溶液はPAG(Photo Acid Generator)を含む化学増幅型レジスト溶液よりなりうる。前記架橋剤は次の式で示される構造のビニルエーテル誘導体で構成されうる。



式中、xは2～4で選択される整数で、RはC₁～C₂₀の炭化水素または重量平均分子量が500～5000のオリゴマーである。前記架橋剤は前記レジスト溶液に含まれたポリマーの重量を基準として1～20重量%の量で含まれる。望ましくは、前記架橋剤は1、4-ブタンジオールジビニルエーテル、トリ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルまたは1、4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルである。また、前記架橋剤は自由ラジカル開始剤よりなりうる。前記自由ラジカル開始剤は前記レジスト溶液に含まれたポリマーの重量を基準として1～15重量%の量で含まれる。前記自由ラジカル開始剤は過酸化アシル、アルキルパーオキシド、過酸エステル、ヒドロペルオキシド及びアゾ化合物よりなる。望ましくは、前記自由ラジカル開始剤はベンゾイルパーオキシド、ジキシルパーオキシド、ジ-第3ブチルパーオキシド、クミルヒドロペルオキシド及びアゾビス(イソブチロニトリル)よりなる。前記レジスト組成物は前記レジ

スト溶液の重量を基準として0.01～2.0重量%の有機塩基をさらに含むことができる。

【0011】本発明に係る微細パターン形成方法では、まず、フォトリソグラフィ工程によってフォトリソパターンを形成するに用いられるレジスト溶液と、このレジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度以上の温度での熱処理によって前記レジスト溶液の部分的な架橋反応を引き起こせる架橋剤とが混合されて構成されるレジスト組成物を半導体基板上の被食刻膜上にコーティングしてレジスト組成物層を形成する。次に、前記レジスト組成物層に対してリソグラフィ工程を行って前記被食刻膜の上面を第1幅だけ露出させる開口部を備えたフォトリソパターンを形成する。その後、前記フォトリソパターンを前記レジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度以上の温度で熱処理して、前記レジスト溶液のフローを引き起こすと同時に前記架橋剤による前記レジスト溶液の架橋反応を引き起こすことによって、前記第1幅より小さな第2幅だけ前記被食刻膜の上面を露出させる縮小された開口部を備えた変形されたフォトリソパターンを形成する。前記熱処理は、前記レジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度より少なくとも10℃高い温度で行う。望ましくは、前記熱処理は130～170℃の温度で30秒乃至3分間行う。

【0012】本発明によれば、既存のレジスト溶液のパフォーマンスに全く影響を及ぼさないながら前記レジスト溶液の種類に従ってフォトリソパターンの熱によるフロー工程時適用される熱処理温度で適切に架橋反応を引き起こせる架橋剤が前記レジスト溶液と混合されたレジスト組成物を提供する。したがって、このレジスト組成物を使用する微細パターン形成方法によれば、フォトリソパターンに形成された開口部サイズを1回の熱的フロー工程だけで十分に希望のサイズに縮少でき、しかも前記フォトリソパターンの熱によるフロー工程時前記フォトリソパターンの垂直プロファイルの変形を最小化しながらフロー速度を容易に制御できる。従って、フォトリソパターンを熱によってフローさせた後にも側壁プロファイルの変形が最小化されてフローされたフォトリソパターンでバッチカルな側壁プロファイルを維持でき、通常のフォトリソグラフィ技術での波長限界を乗り越えた微細なサイズの開口部が形成されたフォトリソパターンを形成できる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、添付した図面を参照して本発明の望ましい実施形態に対して詳細に説明する。ただし、本発明は下記の実施形態に限らず、本発明の技術的な思想範囲内で当分野で通常の知識を有する者によっていろいろ変形が可能である。図1(A)乃至図1(D)は、本発明の望ましい実施形態に係る微細パターン形成方法を説明するために工程順序に従って示す断面図であ

る。図1(A)を参照すれば、半導体基板10上に所定のパターン、例えばコンタクトホールを備えたパターンを形成するための被食刻膜20を形成する。この被食刻膜20は例えばシリコン膜、酸化膜または窒化膜のような絶縁膜、導電膜などいかなる膜質でも形成できる。この被食刻膜20にコンタクトホールを形成するための工程の場合には、この被食刻膜20として酸化膜のような絶縁膜を形成する。

【0014】次いで、通常のフォトリソグラフィ工程によってフォトレジストパターンを形成するのに用いられるレジスト溶液と、このレジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度(以下、単に“ガラス転移温度”という)以上の温度で熱処理によって前記レジスト溶液の部分的な架橋反応を引き起こせる架橋剤が混合されたレジスト組成物を前記被食刻膜20上にコーティングしてレジスト組成物層30を形成する。

【0015】このレジスト組成物層30を構成する前記レジスト溶液としては、例えばG、i-ライン用、DUV用、ArF用、E-ビーム用またはX線用レジスト溶液を使用できる。例えば、前記レジスト溶液としてノボラック樹脂とDNQ(diazonaphthoquinone)系化合物よりなる組成物またはPAG(Photo Acid Generator)を含む一般的な化学増幅型レジスト溶液が使われうる。

【0016】前記レジスト組成物層30を構成する前記架橋剤は、後続のフォトレジストパターンフロー工程時フォトレジストパターン内でレジストの流速を容易に制御するために添加されるものである。この架橋剤は通常のフォトリソグラフィ工程で発揮されうる前記レジスト溶液のパフォーマンスに全く影響を及ぼさないべきである。従って、レジスト溶液と架橋剤の混合によって得られるレジスト組成物の感度、透過度、貯蔵寿命のような因子を考慮して適当な架橋剤を選定することが重要である。

【0017】前記レジスト組成物に含まれる架橋剤として、例えば化学式1で示される構造のビニルエーテル誘導体を使用できる。

【化1】 $R-(OCH=CH_2)_x$

化学式1中、xは2~4で選択される整数で、Rは $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素または重量平均分子量が500~5000のオリゴマーである。前記化学式1で示されるビニルエーテル誘導体の例としては、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、トリ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルまたは1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルがある。前記化学式1で示される架橋剤を前記レジスト溶液に混合して前記レジスト組成物を製造する場合には、前記架橋剤は前記レジスト溶液に含まれたポリマーの重量を基準として1~20重量%の量で含ませる。

【0018】前記レジスト組成物に含まれる他の架橋剤として自由ラジカル開始剤を使用できる。この自由ラ

ジカル開始剤とレジスト溶液を混合して前記レジスト組成物を製造する場合、前記自由ラジカル開始剤は前記レジスト溶液に含まれたポリマーの重量を基準として1~15重量%の量で添加する。本発明で使用可能な自由ラジカル開始剤としては、例えば過酸化アシル、アルキルパーオキシド、過酸エステル、ヒドロペルオキシド、アゾ化合物などがある。望ましくは、前記ラジカル開始剤としてベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-第3ブチルパーオキシド、クミルヒドロペルオキシドまたはアゾビス(イソブチロニトリル)を使用する。

【0019】前記レジスト組成物に含まれた前記自由ラジカル開始剤のラジカル形成速度を速くするために前記レジスト組成物に有機塩基をさらに添加できる。この場合には、前記レジスト組成物で前記自由ラジカル開始剤と前記有機塩基によって酸化-還元反応を用いるレドックスイニシエーションシステムがなされる。従って、前記レジスト組成物に前記有機塩基を添加することによって前記自由ラジカル開始剤の反応性を調節できる効果がある。本発明で使用可能な前記有機塩基としては、N,N'-ジメチルアニリン、N,N'-ジエチルアニリン、トリエチルアミン、トリイソブチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどがある。前記有機塩基は前記レジスト溶液の重量を基準として0.01~2.0重量%の量で混合される。

【0020】図1(B)を参照すれば、前記レジスト組成物層30に対して通常のリソグラフィ工程に従ってソフトベーキング工程、露光工程、PEB(post-exposure bake)工程及び現像工程を行って、前記被食刻膜20の上面をD1の幅だけ露出させる複数の開口部H1が形成されたフォトレジストパターン30aを形成する。前記ソフトベーキング工程は、例えば90~150℃範囲内の温度条件下で60~120秒間実施できる。前記露光工程時、使われたフォトレジスト溶液の種類に従って露光源としてG-ライン、i-ライン、DUV、E-ビーム、X線などを使用できる。前記PEB工程は、例えば90~150℃範囲内の温度条件下で60~120秒間実施できる。前記開口部H1の幅D1は既存の露光によるフォトリソグラフィ技術の波長限界内で得られる開口サイズであって、本発明で得ようとする微細パターン形成に必要な開口幅よりは大きい。

【0021】図1(C)を参照すれば、前記フォトレジストパターン30aを前記レジスト溶液のガラス転移温度より少なくとも10℃高い温度、例えば130~170℃の範囲内で選択される特定温度で所定時間、例えば30秒~3分間熱処理する。その結果、前記フォトレジストパターン30aを構成するレジスト溶液がフローし始まり、これと同時に前記フォトレジストパターン30a内で前記レジスト溶液のガラス転移温度以上の温度で活性化される架橋剤によって前記フローされているレ

10

20

30

40

50

スト溶液が部分的に架橋反応を起こす。前記架橋剤として自由ラジカル開始剤を使用する場合、前記熱処理によって前記レジスト溶液のガラス転移温度以上の温度で活性化される自由ラジカル開始剤から自由ラジカルが生成される。この自由ラジカルによって前記フローされているレジスト溶液で部分的に架橋反応が起きる。前記フォトレジストパターン30aが前記レジスト溶液のガラス転移温度以上の温度で熱処理される間前記レジスト溶液の熱的フローと共に部分的に架橋反応が進行するので、前記フォトレジストパターン30aの全体的なフロー速度を容易に制御でき、フォトレジストパターン30aの側壁プロファイルの変形が最小化される。ここで、前記自由ラジカルによる架橋反応程度を調節するために、架橋剤の種類、架橋剤の添加量、加熱温度、加熱時間などを適切に選択する必要がある。即ち、前記架橋剤の種類、加熱温度及び加熱時間を適切に選択して前記レジスト溶液の架橋反応進行程度を希望のレベルに調節できる。

【0022】上記のようにレジスト溶液のガラス転移温度以上の温度で所定時間熱処理した結果、良好なプロファイルを有する状態で希望の幅(D2)(D1)>D2で前記被食刻膜20の上面を露出させる複数の縮小された開口部H2が形成された変形されたフォトレジストパターン30bを形成する。次いで、変形されたフォトレジストパターン30bが形成された結果物を常温に冷却させる。ここで、前記縮小された開口部H2の幅D2は0.05~0.2μmの範囲までの小さなサイズまでも形成可能であって、通常のフォトリソグラフィ技術での波長限界をはるかに超越している。図1(D)を参照すれば、前記変形されたフォトレジストパターン30bを食刻マスクとして前記縮小された開口部H2を通じて露出される前記被食刻膜20を乾式食刻して、前記半導体基板10の上面を露出させるコンタクトホールH3が形成されたパターン20aを形成する。

【0023】以上のように、本発明に係る微細パターン形成方法によって半導体基板上にコンタクトホールを形成する場合は、レジスト溶液及び架橋剤よりなるレジスト組成物を使用して通常の方法によってフォトレジストパターンを形成した後、前記レジスト組成物のガラス転移温度または軟化開始温度以上の温度で前記フォトレジストパターンを熱処理する。その結果、前記レジスト溶液のフローが起きると同時に前記レジスト溶液のガラス転移温度以上で活性化される架橋剤によって前記レジスト溶液の架橋反応が進行して、フォトレジストパターン内でレジスト溶液のフロー速度を容易に制御できる。従って、フォトレジストパターンの熱的フロー工程によって開口部を縮めることにおいて、1回の工程だけでも前記開口部のサイズを希望のサイズに縮めることができ、フロー工程後得られた変形されたフォトレジストパターンでコンタクトホールの側壁プロファイルの変形が最小

化されてパーチカルな側壁プロファイルを維持できる。

【0024】前記実施形態では半導体素子のコンタクトホールを形成する工程に対してのみ説明したが、本発明はこれに限らない。即ち、本発明はラインエンドスペースパターンを形成するのにも適用でき、既存のフォトリソグラフィ技術の波長限界を乗り越えた0.05~0.2μmの小さな配線幅を有する微細なパターン形成に全て適用できる。

【0025】<評価例1>本発明に係るレジスト溶液と自由ラジカル開始剤の混合物よりなるレジスト組成物の温度依存性を試すために次のような評価を行った。先ず、化学増幅型レジストとして10gのSEPR-430(ShinEtsu Chemical Co.製品)を使用し、自由ラジカル開始剤として0.06gのBPO(benzoyl peroxide)を使用してレジスト組成物を製造した後、これを用いて通常の方法によってウェーハ上に280nm(1:2ピッチ)の開口サイズを有する複数の開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成した。前記のような方法で製造された試料を複数個準備した後、前記試料に対して各々155℃、160℃、162℃及び164℃の温度で120秒間熱処理することによって前記フォトレジストパターンの熱によるフローを誘導した後室温に冷却させた。

【0026】前記のような処理結果得られた変形されたフォトレジストパターンに形成されたコンタクトホールの開口サイズを0.4、0.2及び0のDOF(depth of focus)下で測定し、これより前記熱処理時のフォトレジストパターンのフロー量を評価してその結果を図2に示した。図2の結果から、本発明の微細パターン形成方法に従ってフォトレジストパターンを熱によってフローさせた場合、熱処理温度が高まるにつれてフォトレジストパターンのフロー量が概略線形的に増加することが分かる。また、図示されないが、前記サンプル各々の場合、全てフロー工程後得られた変形されたフォトレジストパターンには、パターンの歪み現象がほとんどなく側壁プロファイルがパーチカルなコンタクトホールが得られることを確認した。前記の結果から、フォトレジストパターンの熱的フローのための熱処理時一定の温度範囲内で熱処理温度を高めるほど、さらに小さな開口サイズを有するコンタクトホールが形成されたフォトレジストパターンを形成できることが分かる。

【0027】<評価例2>本発明に係るレジスト組成物に添加された架橋剤の前記自由ラジカル開始剤の含量が及ぼす影響を次のような方法によって評価した。先ず、化学増幅型レジストとして市販中のDUV用レジストのSEPR-430(ShinEtsu Chemical Co.製品)を使用し、自由ラジカル開始剤として前記レジストの固形分(solids)の重量を基準として各々0重量%、4重量%、6重量%及び8重量%の過酸化ベンゾイル(BPO)を使用してレジスト組成物を製造した後、これを用いて通常の方法によってウェーハ上に320nm(1:2ピッチ)の開口サイズを有す

る複数の開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成した。このフォトレジストパターンを形成するためにソフトベーク工程は100℃の温度で90秒間行い、PEB(post-exposure bake)工程は115℃で90秒間行った。前記のような方法で製造された試料を複数個準備した後、この試料に対して各々145℃、150℃、155℃、160℃及び165℃の温度で120秒間熱処理することによって前記フォトレジストパターンの熱に*

*よるフローを誘導した後室温に冷却させた。

【0028】前記のような処理結果得られた変形されたフォトレジストパターンに形成されたコンタクトホールの開口サイズを測定し、これより前記熱処理時のフォトレジストパターンのフロー量を評価してその結果を表1に示した。

【表1】

レジスト 混合物	熱処理温度 (℃)	ADI(℃)	AFI(℃)	Δフロー(nm)	プロファイル
レジスト+ 0重量%BP0	145	320	262	58	傾斜面
	150	320	214	106	傾斜面
	155	320	70	250	傾斜面
	160	320	0 (オープン失敗)	オーバー フロー	パターン歪み
	165	320	(オープン失敗)	オーバー フロー	パターン歪み
レジスト+ 4重量%BP0	145	320	320	0 (フロー無し)	バーチカル
	150	320	290	30	バーチカル
	155	320	260	60	バーチカル
	160	320	120	200	バーチカル
	165	320	(オープン失敗)	オーバー フロー	オープン失敗
レジスト+ 6重量%BP0	145	320	320	0 (フロー無し)	バーチカル
	150	320	304	16	バーチカル
	155	320	286	34	バーチカル
	160	320	252	68	バーチカル
	165	320	86	234	バーチカル
レジスト+ 8重量%BP0	145	320	320	0 (フロー無し)	バーチカル
	150	320	320	0 (フロー無し)	バーチカル
	155	320	320	0 (フロー無し)	バーチカル
	160	320	320	0 (フロー無し)	バーチカル
	165	320	308	12	バーチカル

表1で、“ADI”は現象後フォトレジストパターンに形成された開口部のサイズを測定した結果を示し、“AFI”はフローのための熱処理後得られた変形されたフォトレジストパターンに形成されたコンタクトホールのサイズを測定した結果で、“Δフロー”は前記ADIとAFIの差、即ち前記フォトレジストパターンのフロー量を意味する。“プロファイル”は前記変形されたプロファイルに形成されたコンタクトホールの側壁プロファイルの形状を説明

している。

【0029】＜評価例3＞表2は、本発明に係るレジスト組成物で前記自由ラジカル開始剤の含量が及ぼす影響を評価するための他の例である。ここではレジストとして市販中のi-ライン用レジストのip3300(Tokyo Ohk a Kogyo Co.製品)を使用し、自由ラジカル開始剤として前記レジストの重量を基準として各々0重量%及び前記レジストの固形分(solids)の重量を基準として6重量%

の過酸化ベンゾイル(BPO)を使用してレジスト組成物を製造した。その後、前記レジスト組成物を用いて通常の方法によってウェーハ上に510nmの開口サイズを有する複数の開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成した。このフォトレジストパターンを形成するためにソフトベーク工程は110℃の温度で90秒間行い、PEB工程は110℃で90秒間行った。前記のような方法で製造された試料を複数個準備した後、この試料に対して各々150℃、155℃、157℃及び159℃の*

*温度で120秒間熱処理することによって前記フォトレジストパターンの熱によるフローを誘導した後室温に冷却させた。

【0030】前記のような処理結果得られた変形されたフォトレジストパターンに形成されたコンタクトホールは開口サイズを測定し、これより前記熱処理時のフォトレジストパターンのフロー量を評価してその結果を表2に示した。

【表2】

レジスト 混合物	熱処理温度 (℃)	ADI(℃)	AFI(℃)	Δフロー (nm)	プロファイル
レジスト+ 0重量%BPO	150	510	196	314	傾斜面
	155	510	10	500	傾斜面
	157	510	0 (オープン失敗)	オーバー フロー	パターン歪み
	159	510	0 (オープン失敗)	オーバー フロー	パターン歪み
レジスト+ 6重量%BPO	150	510	425	85	バーチカル
	155	510	262	248	バーチカル
	157	510	190	320	バーチカル
	159	510	124	386	バーチカル

表2中の、“ADI”、“AFI”、“Δフロー”及び“プロファイル”は表1で説明した通りである。

【0031】評価例2及び評価例3の結果から、本発明に係るレジスト組成物を使用してフォトレジストパターンを形成した後、フローのための熱処理を行った場合に得られる変形されたフォトレジストパターンで開口サイズの制御が可能なコンタクトホールが形成されることが分かる。また、レジスト組成物で自由ラジカル開始剤の含量が増加するほどフォトレジストパターンのフロー量が減少してより大きいサイズのコンタクトホールが得られることが分かる。従って、レジスト組成物での自由ラジカル開始剤の含量を調節することによって得ようとするサイズを有するコンタクトホールを形成できる。

【0032】次に、本発明に係る微細パターン形成方法を用いて半導体基板上に微細なコンタクトホールを形成した具体的な実施例を説明する。

<実施例1>市販中のi-ライン用レジスト(ip-3300、Tokyo Ohka Kogyo Co. 製品)溶液10gに自由ラジカル開始剤のベンゾイルパーオキシド0.06gを入れて完全に溶かしてレジスト組成物を製造した後、得られたレジスト組成物を0.2μmメンブランフィルタを用いて漉した。その後、HMDS(hexamethyldisilazane)処理したシリコンウェーハ上に前記レジスト組成物を約0.7μmの厚さでコーティングした。前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハに対して100℃の温度で90秒間ソフトベキング工程を行った後、開口数が0.63のi-ラインステップを用いて露光を行い、100℃の温度で90秒間PEB(post-exposure bake)工程を行った。

次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)溶液を用いて現像した後、ウェーハ上に0.35μm(1:2ピッチ)の開口サイズを有する複数の開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成した。その後、前記フォトレジストパターンが形成されたウェーハを150℃の温度で120秒間熱処理することによって前記フォトレジストパターンの熱によるフローを誘導した後、室温に冷却させて0.3μmの開口サイズを有する複数のコンタクトホールが形成された変形されたフォトレジストパターンを形成した。

【0033】<実施例2>市販中のi-ライン用レジスト(ip-3300、Tokyo Ohka Kogyo Co. 製品)溶液10gに自由ラジカル開始剤のベンゾイルパーオキシド0.06gと有機塩基のN,N'-ジエチルアニリン2mgとを入れて完全に溶かしてレジスト組成物を製造した後、得られたレジスト組成物を0.2μmメンブランフィルタを用いて漉した。その後、HMDS処理したシリコンウェーハ上に前記レジスト組成物を約0.7μmの厚さでコーティングした。前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハに対して100℃の温度で90秒間ソフトベキング工程を行った後、開口数が0.63のi-ラインステップを用いて露光を行い、100℃の温度で90秒間PEB(post-exposure bake)工程を行った。次いで、2.38重量%のTMAH溶液を用いて現像した後、ウェーハ上に0.35μm(1:2ピッチ)の開口サイズを有する複数の開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成した。その後、前記フォトレジストパターンの熱によるフローを誘導するために、先ず前記フォトレジストパターンが形成

されたウェーハを150℃の温度で120秒間熱処理した後、室温に冷却させて0.3μmの開口サイズを有する複数のコンタクトホールが形成された変形されたフォトレジストパターンを形成した。

【0034】＜実施例3＞市販中のDUV用レジスト(acetal protected-polyhydroxystyrene樹脂: SEPR-430、ShinEtsu Chemical Co. 製品)溶液10gに自由ラジカル開始剤のベンゾイルパーオキシド0.06gを入れて完全に溶かしてレジスト組成物を製造した後、得られたレジスト組成物を0.2μmメンブランフィルタを用いて漉した。その後、HMDS処理したシリコンウェーハ上に前記レジスト組成物を約0.6μmの厚さでコーティングした。前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハに対して100℃の温度で90秒間ソフトベーキング工程を行った後、開口数が0.45のKrFステッパを用いて露光を行い、115℃の温度で90秒間PEB工程を行った。次いで、2.38重量%のTMAH溶液を用いて60秒間現像した後、ウェーハ上に0.30μm(1:2ピッチ)の開口サイズを有する複数の開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成した。その後、前記フォトレジストパターンが形成されたウェーハを158℃の温度で120秒間熱処理することによって前記フォトレジストパターンの熱によるフローを誘導した後、室温に冷却させて0.22μmの開口サイズを有する複数のコンタクトホールが形成された変形されたフォトレジストパターンを形成した。

【0035】＜実施例4＞市販中のDUV用レジスト(SEPR-430、ShinEtsu Chemical Co. 製品)溶液10gに自由ラジカル開始剤のベンゾイルパーオキシド0.06gと、有機塩基のN,N'-ジエチルアニリン2mgとを入れて完全に溶かしてレジスト組成物を製造した後、得られたレジスト組成物を0.2μmメンブランフィルタを用いて漉した。その後、HMDS処理したシリコンウェーハ上に前記レジスト組成物を約0.6μmの厚さでコーティングした。実施例3と同じ条件でウェーハ上に0.30μm(1:2ピッチ)の開口サイズを有する複数の開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成した。その後、前記フォトレジストパターンの熱によるフローを誘導するために、先ず前記フォトレジストパターンが形成されたウェーハを160℃の温度で120秒間熱処理した後、室温に冷却させて0.20μmの開口サイズを有する複数のコンタクトホールが形成された変形されたフォトレジストパターンを形成した。

【0036】＜実施例5＞市販中のDUV用レジスト(UV-II、Shipley Chemical Co. 製品)溶液10gに自由ラジカル開始剤のクミルパーオキシド0.06gを入れて完全に溶かしてレジスト組成物を製造した後、得られたレジスト組成物を0.2μmメンブランフィルタを用いて漉した。その後、HMDS処理したシリコンウェーハ上に前記レジスト組成物を約0.6μmの厚さでコーティングした。

前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハに対して130℃の温度で90秒間ソフトベーキング工程を行った後、開口数が0.45のKrFステッパを用いて露光を行い、140℃の温度で90秒間PEB工程を行った。

次いで、2.38重量%のTMAH溶液を用いて60秒間現像した後、ウェーハ上に0.30μm(1:2ピッチ)の開口サイズを有する複数の開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成した。その後、前記フォトレジストパターンの熱によるフローを誘導するために、前記フォトレジストパターンが形成されたウェーハを155℃の温度で120秒間熱処理することによって、0.20μmの開口サイズを有する複数のコンタクトホールが形成された変形されたフォトレジストパターンを形成した。

【0037】＜実施例6＞市販中のDUV用レジスト(UV-II、Shipley Chemical Co. 製品)溶液10gに自由ラジカル開始剤の第3ブチルパーオキシド0.06gを入れて完全に溶かしてレジスト組成物を製造した後、得られたレジスト組成物を0.2μmメンブランフィルタを用いて漉した。その後、HMDS処理したシリコンウェーハ上に前記レジスト組成物を約0.6μmの厚さでコーティングした。実施例5と同じ条件でウェーハ上に0.30μm(1:2ピッチ)の開口サイズを有する複数の開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成した。その後、前記フォトレジストパターンの熱によるフローを誘導するために、前記フォトレジストパターンが形成されたウェーハを158℃の温度で120秒間熱処理することによって、0.20μmの開口サイズを有する複数のコンタクトホールが形成された変形されたフォトレジストパターンを形成した。

【0038】＜実施例7＞ArF用レジストとして[poly(methyl methacrylate₃₀-t-butyl methacrylate₄₀-methacrylic acid₃₀)、質量平均分子量=13,500]1.0gとトリフェニルスルホニウムノナフレート(triphenylsulfonium nonaflate)0.02gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に溶かしてレジスト溶液を製造した。その後、前記レジスト溶液に自由ラジカル開始剤の第3ブチルパーオキシド0.06gと有機塩基のN,N'-ジエチルアニリン2mgを入れて完全に溶かしてレジスト組成物を製造した後、得られたレジスト組成物を0.2μmメンブランフィルタを用いて漉した。その後、HMDS処理したシリコンウェーハ上に前記レジスト組成物を約0.5μmの厚さでコーティングした。前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハに対して130℃の温度で90秒間ソフトベーキング工程を行った後、開口数が0.60のKrFステッパを用いて露光を行い、140℃の温度で90秒間PEB工程を行った。次いで、0.14重量%のTMAH溶液を用いて現像した後、ウェーハ上に0.30μm(1:2ピッチ)の開口サイズを有する複数の開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成した。その後、前記フォトレジストパターンの熱に

よるフローを誘導するために、165℃の温度で120秒間熱処理することによって、0.20 μ mの開口サイズを有する複数のコンタクトホールが形成された変形されたフォトレジストパターンを形成した。

【0039】

【発明の効果】以上のように、本発明に係るレジスト組成物は、レジスト溶液のパフォーマンスに全く影響を及ぼさないながら前記レジスト溶液の種類に従ってフォトレジストパターンの熱によるフロー工程時適用される熱処理温度で適切に架橋反応を引き起こせる架橋剤が前記レジスト溶液と混合されている。したがって、前記レジスト組成物を使用して、本発明に係る微細パターン形成方法に従って半導体基板上にコンタクトホールを形成した場合は、フォトレジストパターンに形成された開口部サイズを1回の熱的フロー工程だけで十分に希望のサイズに縮少でき、しかもフォトレジストパターンの熱によるフロー工程時前記フォトレジストパターンの垂直プロファイルの変形を最小化しながらフロー速度を容易に制御できる。従って、フォトレジストパターンを熱によってフローさせた後にも前記フォトレジストパターンの全

10

20

体的なフロー量が均一に調節されるので、フォトレジストパターンでコンタクトホールの側壁プロファイルの変形が最小化されてバーチカルな側壁プロファイルを維持できる。また、本発明に係る微細パターン形成方法によれば、通常のフォトリソグラフィ技術における波長限界を乗り越えた微細なサイズの開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成することができる。

【図面の簡単な説明】

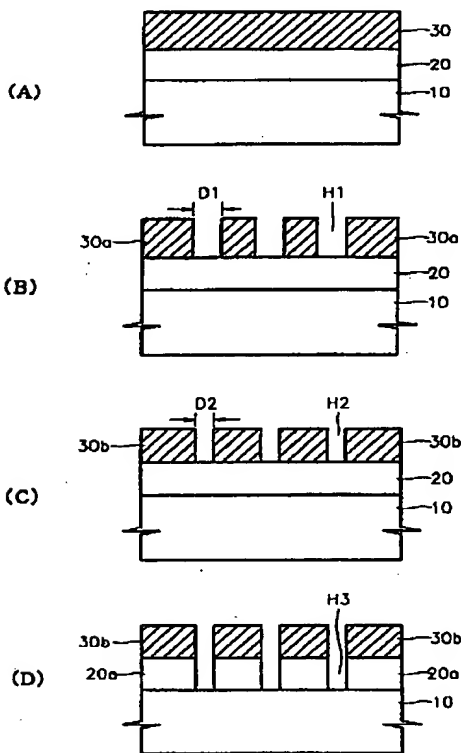
【図1】図1(A)乃至図1(D)は、本発明の望ましい実施形態に係る微細パターン形成方法を説明するために工程順序に従って示す断面図である。

【図2】本発明に係るレジスト組成物の温度依存性を評価するために熱処理温度に従うフォトレジストパターンのフロー量を示す図である。

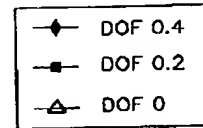
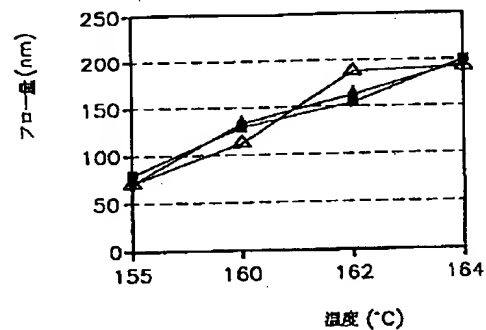
【符号の説明】

- 10 半導体基板
- 20a パターン
- 30b フォトレジストパターン
- H3 コンタクトホール

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C O 8 K 5/16		C O 8 K 5/16	
5/23		5/23	
C O 8 L 61/04		C O 8 L 61/04	
G O 3 F 7/023	5 1 1	G O 3 F 7/023	5 1 1
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
7/40	5 0 1	7/40	5 0 1
H O 1 L 21/027		H O 1 L 21/30	5 0 2 R
			5 6 6

(72)発明者 ▲チャン▼ 正 喜
大韓民国京畿道水原市勸善区勸善洞 現代
アパート209棟1001号

(72)発明者 ▲ウー▼ 相 均
大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞 清明
碧山アパート336棟1706号
(72)発明者 文 周 泰
大韓民国京畿道水原市長安区松竹洞 栄光
アパート1309号